

=> s jp11106712/pn

L2 1 JP11106712/PN

=> d ab

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN

AB JP 11106712 A UPAB: 19990714

A bonding method (M) by means of self-fusion bonding type heat resistant coating composition (A) comprises: (1) coating process, in which (A) that contains at least aromatic polyamide resin (A1) is coated on the surface of an adherend (B) and dried to form a resin film on the surface of (B); and (2) bonding process, in which the resin film is heated and/or coated with a kind of solvent (C) that can dissolve the resin film and then another adherend is made to bond to (B).

USE - (M) is used in the manufacture of heat resistant coils and laminated boards and bonding that requires heat resistance of electrical and electronic members.

ADVANTAGE - (M) can realize heat resistant bonding by means of either solvent type bonding method or hot air bonding method.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-106712

(43)公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C09J 5/00

C09J 5/00

C09D163/00

C09D163/00

177/10

177/10

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全10頁)

(21)出願番号 特願平9-282894

(22)出願日 平成9年(1997) 9月30日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋 1 丁目 5 番15号

(72)発明者 中山 幸治

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(72)発明者 杉山 仁英

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小林 正明

(54)【発明の名称】 自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、特に耐熱性が要求されるコイル等の巻線や積層板の製造、その他の電気、電子部品同士の接着において、溶媒型接着または熱風型接着のどちらでも容易に接着可能な自己融着性耐熱塗料を使用した接着方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも芳香族ポリアミド樹脂を含有する塗料組成物を被着材表面に塗布乾燥し、該被着材の表面に樹脂被膜を形成させ、ついで被着材の樹脂被膜面を加熱、または／および樹脂被膜面に該樹脂被膜を溶解可能な溶媒を塗布した後、被着材を接着させることからなる自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法。

## 【特許請求の範囲】

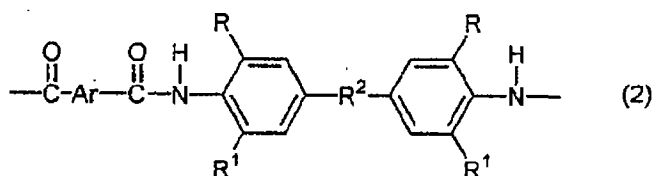
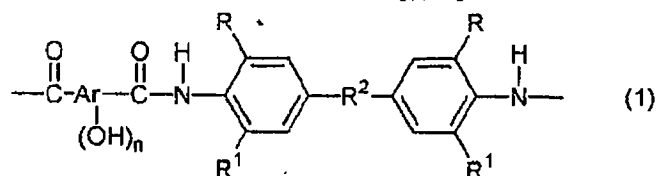
【請求項1】 少なくとも芳香族ポリアミド樹脂を含有する塗料組成物を被着材表面に塗布乾燥し、該被着材の表面に樹脂被膜を形成させ、ついで被着材の樹脂被膜面を加熱、または／および樹脂被膜面に該樹脂被膜を溶解可能な溶媒を塗布した後、被着材を接着させることを特徴とする自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法。

【請求項2】 芳香族ポリアミド樹脂がアルコール可溶性であり、アルコール系溶媒を塗布した後、風乾および／または加熱によって被着材を接着させることを特徴とする請求項1記載の自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法。

【請求項3】 芳香族ポリアミド樹脂が、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物と、フェノール性水酸基を有するジカルボン酸とを構成単位として有する下記式

(1) で示される繰り返し構造単位5～100モル%と、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物と、ジカルボン酸とを構成単位として有する下記式(2)で示される繰り返し構造単位0～95モル%とが、不規則に結合してなることを特徴とする請求項1記載の自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法、

【化1】



(ただし、上記一般式中、Arは2価の芳香族基を示し、R、R'は、Hまたは炭素数1～4までのアルキル基、ただし同時にHであることは無い、を示し、R'は炭素数1から3までのアルキレン基、ただしフッ素原子で置換されても良い、を示し、nは1または2を示す)。

【請求項4】 芳香族ポリアミド樹脂が、他の熱可塑性樹脂成分とブロック共重合されていることを特徴とする請求項1記載の自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法。

【請求項5】 塗料組成物が、熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法。

【請求項6】 熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項5記載の自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法。

【請求項7】 被着材が導体であり、直接または他の絶縁物を介して樹脂被膜を形成させたことを特徴とする請求項1記載の自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気機器または電子機器等の部品を接着する方法に関する。さらに詳しくは、特に耐熱性と絶縁性が要求されるコイル用絶縁電線同士の接着あるいはコイルとコイル支持部材との接着など高温環境下での接着力の維持が必要な機器用部品の接

着に好適な自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年電気、電子機器類の小型化高性能化はめざましいものがあり、それに用いられる部品類にも高い性能が要求されている。特に樹脂材料に対しては高絶縁性、高耐熱性が求められている。電線の分野では、導体上に絶縁被膜を介して融着塗料を塗布焼き付けた自己融着性マグネットワイヤは、溶媒処理または加熱処理により、融着被膜が容易に溶解、膨潤または熔融し、線間相互を融着固化せしめることができる。このため、比較的簡単にフラットコイル、偏向ヨークコイル、ボイスコイル等の自己支持型コイルを作ることが可能であり、複雑な形状のコイル巻線に広く利用されている。

【0003】 このコイルの製造方法としては、自己融着性マグネットワイヤを溶媒により溶解、膨潤させて接着する溶媒接着型と、自己融着性マグネットワイヤの融着被膜を熱風等により加熱して溶融後接着する熱風接着型とがある。コイル巻線の際、自己融着性マグネットワイヤを溶媒処理するか、加熱処理するかは融着被膜の特性で決まる。融着塗料の主成分樹脂に用いられる樹脂としては従来からポリビニルブチラール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂等が知られている。中でも、接着特性、電気特性等を考慮して溶媒接着型ワイヤおよび熱風接着型ワイヤのいずれにおいてもポリアミド樹脂が比較

的多用されている。

【0004】溶媒接着型ワイヤの製造に当たっては、融着被膜を形成する樹脂の良溶媒であれば樹脂の種類に制限はないが、その取り扱い性を考慮してアルコール溶媒を使用したアルコール巻線型が良く用いられる。このアルコール巻線型の融着被膜に用いる樹脂としてアルコール可溶性のポリアミド樹脂が多用されている。アルコール可溶性ポリアミド樹脂としては、6-10ナイロンと6または6, 6-ナイロン等の共重合体である、ウルトラミッド1C (BASF社製)、プラタボンドMX1603 (日本リルサン社製)、アミランCM40 (東レ社製) 等が知られている。

【0005】熱風接着型ワイヤでは、融着被膜に用いる樹脂として、アルコール不溶性ポリアミド樹脂、例えばグリルアミドELY60 (エムスジャパン社製)、ダイアミドL1801 (ダイセル社製)、プラタボンドM1426 (日本リルサン社製) 等を用いることが可能である。しかしながら、これらの脂肪族ポリアミド樹脂は熱可塑性であり、高融点の樹脂を使用することによって、ある程度耐熱性の改善は可能であるが、150℃以上の高温環境下では接着性の低下によるコイルの歪みや融着面のズレの発生が避けられなかった。そのため、耐熱性を向上させ、高温環境下での接着性を改善するため、これらのポリアミド樹脂に熱硬化樹脂、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂などを混合し、巻線後に加熱硬化させる試みがなされている。

【0006】しかしながら、これらの熱硬化性樹脂は被膜とした場合に可撓性が乏しく、多量の添加では巻線時に被膜にひび割れが生ずる等の問題があり、添加量が制限される。また、少量の添加では十分な耐熱性が得られない。また、熱硬化性樹脂は塗料を被着材上に塗布乾燥させる工程において加熱硬化が起り、熱風接着型ではその後の加熱接着工程において被膜の熔融流動性が不十分となり満足な接着強度が得られない場合があった。一方、アルコール巻線型では塗料を被着材上に塗布乾燥させる工程で硬化が進み、アルコールへの再溶解性が悪くなり、その後の溶媒接着時に十分な接着性が得られないという問題が生じていた。熱風接着型ワイヤは、整列巻線性において溶剤接着型ワイヤより優れており、寸法精度の良いコイルを得ることができる。このため汎用性が高く、工程の自動化も容易であり、広範囲に使用される。一方、溶剤接着型ワイヤは、溶剤に可溶であれば高融点の樹脂でも用いることが可能なため、耐熱性の要求される分野のコイルの製造に適用される。前述のように、従来のコイルの製造においては、どちらの接着方法に置いても十分な耐熱性を有し、接着強度の良好なコイルの接着方法がなかった。したがって、どちらのプロセスにも適用可能な高耐熱、高絶縁性で接着強度の強い接着方法が求められていた。

【0007】また、積層板製造の分野では、金属箔の一

面に塗布した耐熱性絶縁樹脂溶液を乾燥硬化せしめた耐熱絶縁層つき金属箔を得、該金属箔の絶縁コート層を内面にしてプリプレグを挟み込みこれを熱圧して一体積層化する金属箔付き積層板の製造方法が知られている。この積層板の耐熱性を向上させるため、各種の耐熱性樹脂を用いた金属張り板が使用されている。例えば、ポリアミド樹脂系銅張り板、ポリスルホン樹脂系銅張り板、フッ素樹脂系銅張り板等である。しかしながらこれらの耐熱性基板は、一体積層化に際して、高温をかけた状態での熱圧が必要になるため特殊な高温プレスが必要となることや素材が高価であること等から経済的に好ましいものではない。さらに金属板との密着性が悪いため、特殊な処理銅箔を用いる必要があったり、耐熱性樹脂をエポキシ樹脂等で変性する等の方法が用いられていたりしている。このように、種々の煩雑な手法が用いられているが、充分実用特性の満足できる耐熱性積層板は得られていない。したがって、できるだけ低温の熱圧処理で十分な接着性が得られ、しかも、耐熱性を有する積層板の製造が可能な接着方法が求められていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の有する問題点を解決するためになされたものであり、特に耐熱性が要求されるコイル等の巻線や積層板の製造、その他の電気、電子部品同士の接着において、溶媒型接着または熱風型接着のどちらでも容易に接着可能な自己融着性耐熱塗料を使用した接着方法の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも芳香族ポリアミド樹脂を含有する塗料組成物を被着材表面に塗布乾燥し、該被着材の表面に樹脂被膜を形成させ、ついで被着材の樹脂被膜面を加熱し、または／および樹脂被膜面に該樹脂被膜を溶解可能な溶媒を塗布した後、被着材を接着させることを特徴とする自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は耐熱性の良好な芳香族ポリアミド樹脂（以下アラミド樹脂ともいう）成分を、好ましくは樹脂成分全体を100重量部としたときにアラミド樹脂が5～100重量部、さらに好ましくは30～100重量部となるように、含有した塗料組成物を被着材表面に塗布乾燥させて被膜を形成し、その被膜を加熱または溶媒塗布によって容易に支持体に接着することができ、かつ高温での接着力低下の少ない自己融着性耐熱性耐熱塗料を用いた接着方法を提供する。

【0011】本発明に用いるアラミド樹脂は芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとの重縮合により合成される芳香族ポリアミド樹脂である。使用される芳香族ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル

酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-メチレン二安息香酸、4, 4'-メチレン二安息香酸、4, 4'-オキシ二安息香酸、4, 4'-チオ二安息香酸、3, 3'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-スルホニル二安息香酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、フェニルマロン酸、ベンジルマロン酸、フェニルスクシン酸、フェニルグルタル酸、ホモフタル酸、1, 3-フェニレン二酢酸、1, 4-フェニレン二酢酸、4-カルボキシフェニル酢酸、5-ブromo-N-(カルボメチル)アントラニル酸、3, 3'-ビス(4-カルボキシルフェニル)プロパン、ビス(4-カルボキシルフェニル)メタン、3, 3'-ビス(4-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 4-ジカルボキシベンゼンスルホン酸等を挙げることができる。

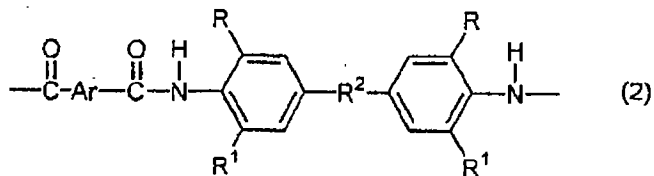
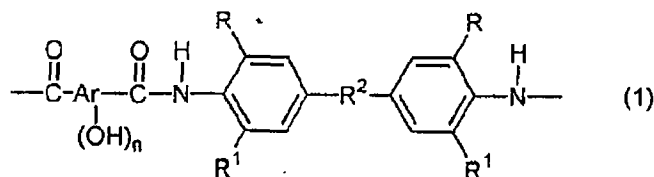
【0012】また、本発明で使用する芳香族ジアミンとしてはm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ナフタレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(メタアミノフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキッド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(アミノフェノキシ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(アミノフェニルメルカプト)ベンゾフェノン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェ

ニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(2-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(2-トリフルオロメチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(3-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(3-トリフルオロメチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(4-トリフルオロメチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(2-ノナフルオロブチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(4-ノナフルオロブチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、2, 5-ジアミノピリジン等を挙げることができる。

【0013】本発明では特に、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物と、フェノール性水酸基を有するジカルボン酸とを構成単位として有する下記式(1)で示される繰り返し構造単位5~100モル%と、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物と、ジカルボン酸とを構成単位として有する下記式(2)で示される繰り返し構造単位0~95モル%とが、不規則に結合してなるアラミド樹脂を用いることが好ましい。前記アラミド樹脂は良好な溶媒溶解性と反応性を有し、接着性と耐熱性を良好にすることができる。フェノール性水酸基を有する上記のアラミド樹脂は高温で加熱することにより自己架橋し、飛躍的に耐熱性が向上する。さらに、反応性の高いフェノール性水酸基と反応する架橋剤を用いることにより、架橋反応の開始温度を低下させることも可能となり、接着温度の低温下を図ることもできる。

【0014】

【化2】



(ただし、上記一般式中、Arは2価の芳香族基を示し、R、R'は、水素原子または炭素数1～4までのアルキル基、ただし同時に水素原子であることは無い、を示し、R'は炭素数1から3までのアルキレン基、ただしフッ素原子で置換されていても良い、を示し、nは1または2を示す)。

【0015】末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物としては、例えば、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-アミノフェニル)1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-アミノフェニル)1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等がある。

【0016】フェノール性水酸基を有するジカルボン酸の例としては、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、2, 3-ジヒドロキシテレフタル酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、およびその誘導体が挙げられる。これらの単量体は単独で使用

しても良いし、複数種類を混合して使用しても良い。

【0017】上記の構造を有する溶媒溶解性の良好なアラミド樹脂は、熱風接着型、溶剤接着型のいずれでも、ともに好適に用いることができる。さらに、前記構造式のジアミン化合物のアルキル基の炭素数が多くなるほどアルコール溶媒への溶解性が良好となるので、特にアルコールを溶媒とする溶媒接着に用いるアラミド樹脂としては少なくとも炭素数が2以上のアルキル基を1個以上有するジアミンを用いることが好ましい。

【0018】本発明のアラミド樹脂の製造方法について説明する。まず、ピリジン誘導体を含む有機溶媒、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒中に亜リン酸エステルを添加する。その後、ジカルボン酸類とジアミン類を添加し、窒素等の不活性雰囲気下で加熱攪拌することにより得ることができる。反応終了後、反応液をそのまま塗料として用いても良いが、副生成物や無機塩類等を除去する必要がある場合には、反応液をメタノール等の非溶媒中に投入し、生成重合体を分離した後、再沈殿法によって精製し、高純度のアラミド重合体を得ることができる。

【0019】また本発明の接着方法では自己融着性塗料の接着力を向上させるために、異なる構造のアラミド樹脂同士の混合、あるいはアラミド樹脂以外の樹脂成分との混合も可能である。アラミド樹脂以外の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、脂肪族ポリアミド系樹脂等熱可塑性樹脂であれば特に制限はないが、脂肪族ポリアミド系樹脂が特に好ましい。アラミド樹脂と他の樹脂との混合割合は、全樹脂成分を100重量部としたときにアラミド樹脂が5～100重量部、好ましくは30～100重量部となるようにする。アラミド樹脂が上記範囲の下限よりも少ないとアラミド樹脂添加による耐熱性向上という効果が生じない。また、要求される耐熱性に応じて、混合する熱可塑性樹脂の軟化点または融点をコントロールする必要がある。耐熱性を良好とするためには、150℃以上の融点のものをを用いることが好ましい。150℃以上の融点をもつ脂肪族ポリアミド系樹脂

としては、例えばアルコール可溶性脂肪族ポリアミド樹脂である、ウルトラミッド1C (BASF社製、融点180~190℃)、プラタボンドMX1603 (日本リルサン社製、融点190~200℃)、プラタボンドMX1178 (日本リルサン社製、融点170~180℃) 等が挙げられる。アルコール不溶性の脂肪族ポリアミド樹脂としては、グリルアミドELY60 (エムスジャパン社製、融点160℃)、グリロンCR9 (エムスジャパン社製、融点200℃)、ダイアミドL1801 (ダイセル社製、融点175~180℃)、プラタボンドM1426 (日本リルサン社製、融点195~200℃) 等が挙げられる。溶剤接着型、特にアルコール接着型の方法を採用する場合には、前記アルコール可溶性脂肪族ポリアミド樹脂を混合して用いることが好ましい。

【0020】アラミド樹脂と他の樹脂成分を混合する場合、単なる混合では、樹脂の種類によってはアラミド樹脂との相溶性が悪く、接着層としたときに樹脂が分離し十分な接着強度が得られない場合がある。この場合、アラミド樹脂と他の樹脂成分とをブロック共重合し、相溶性を改善する手法をとることができる。アラミド樹脂とブロック共重合させる成分としては、低Tgの熱可塑性樹脂が最も好ましい。熱可塑性樹脂とのブロック共重合体とすることにより、加熱接着させる工程において、接着温度を低下させることが可能となり、また、接着強度も向上させることができる。アラミド樹脂とブロック共重合する樹脂の例としては、末端にカルボキシル基またはアミノ基を有するポリブタジエン、ポリブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリエーテル、ポリシロキサン等が挙げられる。ポリブタジエンの例としてはHycar CTB (BF Goodrich社製) が挙げられる。ポリブタジエンアクリロニトリル共重合体の例としては、Hycar CTBN (BF Goodrich社製)、Hycar ATBN (BF Goodrich社製) が挙げられる。ポリエーテルの例としてはエラスマー1000 (イハラケミカル社製)、POE#1000 (川研ファインケミカル社製)、ポリシロキサンの例としてはx-22-161AS (信越シリコン社製)、TSL9306 (東芝シリコン社製) が挙げられる。樹脂全体を100重量部としたときにブロック共重合したアラミド樹脂成分が5~100重量部、好ましくは50~100重量部となるようにする。

【0021】また高温での接着強度を向上させるためには、熱硬化性樹脂との混合も可能である。熱硬化性樹脂の例としてはエポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。アラミド樹脂との相溶性、被膜の耐熱性、および接着性等の観点からはエポキシ樹脂を用いることが最も好ましい。エポキシ樹脂の例としてはエピコート828、1001、1004、1007 (何れもシェル化学社製) 等のビスフェノールA型のエポキシ樹脂を用いることができる。さらに、溶媒接着型、特

にアルコール接着用に用いる場合には、EHPPE-3150 (ダイセル化学社製) 等の脂環型のアルコール可溶性エポキシ樹脂を用いることが最も好ましい。フェノキシ樹脂の例としては、エポノールOL-55 (シェルケミカル社製)、PKHH (ユニオンカーバイド社製)、YP-50J (東都化成社製) 等が挙げられる。また、フェノール樹脂としては、レジトップPL-220 (群栄化学工業社製) 等が用いられる。これらの熱硬化性樹脂の硬化剤および硬化促進剤はその反応温度と時間を調整するために同時に使用することが可能であり、150~200℃程度で硬化できる条件を選択することが好ましい。この他、目的に応じて他の樹脂材料、あるいは無機化合物や有機化合物の添加剤を塗料に添加することも可能である。

【0022】接着工程はまず塗料用の樹脂を溶媒に溶解し、塗布に最適な粘度になるよう固形分を調整する。使用する溶媒は樹脂組成物を溶解できるものであれば特に制限はないが、NMP、DMAc、DMF等の高沸点溶媒を用いると塗料の経時安定性、脱溶媒後の被膜の表面状態が良好となるため好ましい。被膜の厚さは使用目的に応じて調整されるが、おおよそ5~200μmの範囲になるように被着材表面に塗料を塗布する。その後、熱風乾燥機等を使用して脱溶媒し、被着体上に被膜を形成する。この場合、被膜を目的の厚みに均一に形成するためには、2回以上の多数回の塗布を実施することも好ましい方法である。脱溶媒後の被膜中の残留溶媒は被膜形成後の被膜のブロッキング性を解消するためには極力少ないことが望ましく、通常は3重量%以下とされる。さらに好ましくは1重量%以下である。その後、被着体を加熱接着する場合には、まず被着体同士の場合には被膜側を内側にして合わせ、必要に応じて接着面に一定の荷重をかけながら加熱炉中で、所定温度、所定時間熟成し接着する。また、溶剤接着の場合には被膜にスプレーあるいは浸漬によって被膜を溶解できる溶媒を塗布した後、被膜面同士を向かい合わせ、そのまま常温で風乾するか、必要に応じてさらに熱風で乾燥し接着する。アルコール可溶性の被膜の場合にはアルコール系溶媒、例えばメタノール、エタノール等を用いて実施することができる。

【0023】被着材が導体である場合には、本発明の自己融着性塗料をそのまま被着材上に塗布接着しても良いが、接着後の良好な絶縁性を保持するために、他の樹脂等の絶縁層を介して樹脂被膜を形成させることも可能である。この場合の絶縁層としては、一般の油性エナメル塗料、ホルマール塗料、ポリエステル塗料、ポリウレタン塗料、ポリイミド塗料、ポリアミドイミド塗料等を用いることができるが、耐熱性を要求される分野ではポリイミド塗料やポリアミドイミド塗料を用いることが好ましい。

【0024】本発明は、前記したように少なくともアラ

ミド樹脂成分を含有する塗料組成物を被着材表面に塗布乾燥して該被着材の表面に樹脂被膜を形成させ、ついで被着材の樹脂被膜面を樹脂被膜を溶解可能な溶媒を塗布しながら、または／および加熱して被着材を接着させることを特徴とする自己融着性耐熱塗料を用いた接着方法である。自己融着性塗料にアラミド樹脂を含有させることにより、耐熱性を向上させ、高温環境下においても接着強度の低下の少ない接着層を形成させる接着方法を提供することができる。

#### 【0025】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。なお、実施例において部は重量部を示す。

#### 【0026】実施例1

メカニカルスターラ、還流冷却器、温度計、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた容量300mlの三口丸底フラスコに、ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン(イハラケミカル製、商品名:キュアハードMED)11.30g(40mmol)、5-ヒドロキシイソフタル酸(日本化薬社製)7.28g(40.0mmol)、安定化剤として塩化カルシウム2.02g、塩化リチウム0.66g、および縮合剤としてN-メチル-2-ピロリドン120g、ピリジン4.0g、亜リン酸トリフェニル24.82g(80.0mmol)を投入した。ついで、フラスコをオイルバスで120℃に加温しながら窒素雰囲気下4時間攪拌した。攪拌後、反応液を室温まで冷却し、溶液(水/メタノール=1/1)4リットルに滴下して樹脂を析出させた。これを吸引濾過し、溶液(水/メタノール=9/1)で2回洗浄し、乾燥して収率98%でフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂を得た。得られたアラミド樹脂の固有粘度(h)は、0.63dl/g(溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド、濃度: 0.5g/dl、温度: 30℃)であり、アルコール系溶媒に不溶であった。得られたアラミド樹脂100部にN, N-ジメチルホルムアミド400部を加え、室温で溶解し、本実施例で用いるアラミド樹脂塗料を得た。

#### 【0027】実施例2

実施例1のビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン11.30g(40mmol)をビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン(日本化薬社製、商品名: KAYABOND C-300S)12.42g(40.0mmol)に変更した以外は実施例1と同様に操作して目的とするフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂を得た。得られたフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂の固有粘度(h)は、0.60dl/g(溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド、濃度: 0.5g/dl、温度: 30℃)であり、アルコール系溶媒に可溶であった。得られたアルコール可溶性アラミド樹脂100部にN, N-ジメチルホルムアミド400部を加え、室温で溶解し、本実施例で用い

るアラミド樹脂塗料を得た。

#### 【0028】実施例3

実施例1のビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン11.30g(40mmol)をビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル)メタン(日本化薬社製、商品名: C-400)14.64g(40mmol)に変更した以外は実施例1と同様に操作して目的とするフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂を得た。得られたフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂の固有粘度(h)は、0.54dl/g(溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド、濃度: 0.5g/dl、温度: 30℃)であり、アルコール系溶媒に可溶であった。得られたアルコール可溶性アラミド樹脂100部にN, N-ジメチルホルムアミド400部を加え、室温で溶解し、本実施例で用いるアラミド樹脂塗料を得た。

#### 【0029】実施例4

実施例2で合成したアルコール可溶性アラミド樹脂100部とビスフェノールA系ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名: エピコート828)10部に、N, N-ジメチルホルムアミド400部を加え、室温で溶解し、本実施例で用いるエポキシ樹脂含有アラミド樹脂塗料を得た。

#### 【0030】実施例5

実施例2で得られたアルコール可溶性アラミド樹脂100部とフェノール樹脂(日立化成工業社、商品名: ヒタノール1140)20部をN, N-ジメチルホルムアミド400部に室温で溶解し、本実施例で用いるフェノール樹脂含有アラミド樹脂塗料を得た。

#### 【0031】実施例6

実施例2で得られたアルコール可溶性アラミド樹脂50部とアルコール可溶性熱可塑性ポリアミド共重合体(BASF社製、商品名: ウルトラミッド1C)50部をN, N-ジメチルホルムアミド400部に室温で溶解し、本実施例で用いるアルコール可溶性樹脂混合物の塗料を得た。

#### 【0032】実施例7

メカニカルスターラ、還流冷却器、温度計、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた容量500mlのセパラブルフラスコ中に、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル6.92g(34.57mmol)、5-ヒドロキシイソフタル酸0.82g(4.50mmol)、イソフタル酸4.49g(27.01mmol)、塩化カルシウム2.64g、塩化リチウム0.88g、N, N-ジメチルアセトアミド67g、ピリジン9.8g、および亜リン酸トリフェニル21.5gを投入した。ついで、フラスコをオイルバスで95℃に加温しながら窒素雰囲気下2時間攪拌し、アラミドオリゴマー(固有粘度0.15dl/g)の溶液を調製した。次に得られたアラミドオリゴマーの溶液に、両末端にカル



ポキシル基を有するアクリロニトリルブタジエン共重合体 (Goodrich社製、Hycar CTBN1300×8:平均分子量3600) 11.0g (3.06mmol) を44gのN,N-ジメチルアセトアミド溶解して溶液にしたものを添加し、反応器中で更に2時間反応させた。室温に冷却した後、反応溶液を3リットルのメタノール中に投入しポリマーを析出させ、さらにメタノール洗浄およびメタノール還流して精製し、芳香族ポリアミド-アクリロニトリルブタジエンブロック共重合体を99.5%の収率で得た。この芳香族ポリアミドブロック共重合体の固有粘度 ( $\eta$ ) は0.63dl/g (溶媒:N,N-ジメチルアセトアミド、濃度:0.5g/dl、温度:30℃) であった。得られた芳香族ポリアミドブロック共重合体100部にN,N-ジメチルホルムアミド400部を加え、室温で溶解し、本実施例で用いるポリアミド共重合体塗料を得た。

#### 【0033】実施例8

メカニカルスターラ、還流冷却器、温度計、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた容量300mlの三口丸底フラスコに、ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン(イハラケミカル製、商品名:キュアハードMED) 7.77g (27.5mmol)、ポリテトラメチレンオキシド- $\gamma$ -アミノベンゾエート(イハラケミカル社製、商品名:エラスマー1000、分子量:約1240) 15.48g (12.5mmol)、5-ヒドロキシイソフタル酸(日本化薬社製) 7.28g (40.0mmol)、安定化剤として塩化カルシウム2.0g、塩化リチウム2.0g、および縮合剤としてN-メチル-2-ピロリドン80g、ピリジン4.0g、亜りん酸トリフェニル24.82g (80.0mmol) を投入した。ついで、フラスコをオイルバスで120℃に加温しながら窒素雰囲気下2時間攪拌した。攪拌後、反応液を室温まで冷却し、溶液(水/メタノール=1/1)4リットルに滴下して樹脂を析出させた。これを吸引濾過し、溶液(水/メタノール=9/1)で2回洗浄し、乾燥して収率86%でフェノール性水酸基を含有したポリアミド-ポリエーテル共重合体を得た。得られたポリアミド-ポリエーテル共重合体の固有粘度 ( $\eta$ ) は、0.63dl/g (溶媒:N,N-ジメチルアセトアミド、濃度:0.5g/dl、温度:30℃) であった。得られたポリアミド-ポリエーテル共重合体100部にN,N-ジメチルホルムアミド400部を加え、室温で溶解し、本実施例で用いるポリアミド-ポリエーテル共重合体塗料を得た。

#### 【0034】実施例9

実施例2で得られたアルコール可溶性アラミド樹脂100部にN,N-ジメチルホルムアミド400部を加え、室温で溶解し、本実施例で用いるアラミド樹脂塗料を得た。

#### 【0035】比較例1

アルコール可溶性熱可塑性ポリアミド共重合体(BASF社製、商品名:ウルトラミッド1C)100部を80℃に加温した溶液(エタノール/水=8/2)400部に攪拌しながら溶解した後、室温まで冷却し、本実施例で用いるポリアミド共重合体塗料を得た。

#### 【0036】比較例2

アルコール可溶性熱可塑性ポリアミド共重合体(BASF社製、商品名:ウルトラミッド1C)100部を80℃に加温したエタノール400部に攪拌しながら溶解した。室温に冷却した後、ビスフェノールA系ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート828)10部、アミン系硬化剤(富士化成工業社製、商品名:デラミンCTU-100)0.5部を攪拌しながら溶解し、本実施例で用いるエポキシ樹脂含有ポリアミド共重合体塗料を得た。

#### 【0037】比較例3

アルコール可溶性熱可塑性ポリアミド共重合体(BASF社製、商品名:ウルトラミッド1C)20部を80℃に加温したエタノール400部に攪拌しながら溶解した。室温に冷却した後、ビスフェノールA系ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート828)100部、アミン系硬化剤(富士化成工業社製、商品名:デラミンCTU-100)1部を攪拌しながら溶解し、本実施例で用いるエポキシ樹脂含有ポリアミド共重合体塗料を得た。

【0038】次に前記実施例及び比較例で得られた塗料について下記試験を実施した。

#### 1. 試験片の作成

実施例1~8の塗料を35 $\mu$ mの銅箔上に10 $\mu$ mの膜厚で塗布し、200℃、1min. 温風乾燥機中で溶媒量が1重量%以下になるように脱溶媒し、銅箔に被膜を形成させた。この樹脂付き銅箔を5cm×1cmに裁断し接着試験用のサンプルとした。次いで、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと無水トリメリット酸から合成した極性溶媒可溶性芳香族ポリアミドイミド樹脂100部にN-メチル-2-ピロリドン450部を加えて溶解した。得られたポリアミドイミド塗料を35 $\mu$ mの銅箔上に20 $\mu$ mの膜厚で塗布し、200℃、2min. 温風乾燥機中で溶媒量が1重量%以下になるように脱溶媒し、銅箔に被膜を形成させた。このポリアミドイミド被膜銅箔に、実施例9のアラミド樹脂塗料を10 $\mu$ mの膜厚で塗布し、200℃、1min. 温風乾燥機中で溶媒量が1重量%以下になるように脱溶媒し、アルコール可溶性アラミド樹脂樹脂被膜を形成させた。この樹脂付き銅箔を5cm×1cmに裁断し接着試験用のサンプルとした。

#### 2. 試験片の接着

##### 1) 熱接着法

前記で作成した試験片の樹脂被膜側を内側として重ね合わせ、卓上用テストプレス(神藤金属工業製)を用いて

50 Kg/cm<sup>2</sup>になるようにセットし、表1記載のそれぞれの温度および時間プレスして試験片を接着した。

## 2) 溶媒接着法

前記で作成した試験片を約1秒間所定の溶媒に浸漬した後、試験片の樹脂被膜側を内側として重ね合わせ、5 Kg/cm<sup>2</sup>になるように重りを乗せて、熱風乾燥機中に表2記載のそれぞれの温度および時間放置して試験片を接着した。なお表2中、溶媒NMPはN-メチル-2-ピロリドンを意味する。

## 3) 接着強度の試験

テンシロンUCT-500型（オリエンテック社製）を用いて下記条件で180度剥離強度を測定した。チャートからその剥離強度の平均値をもとめ接着強度とした。

ヘッドスピード：5mm/min.

測定温度：表1および表2記載の温度および時間で接着した試験片を、25℃および150℃の雰囲気下で接着強度を測定した。それぞれ測定雰囲気25℃における測定結果を接着強度A、測定雰囲気150℃における測定結果を接着強度Bとした。また、以下の計算式により、接着条件が260℃、1時間の場合の接着強度Aに対する接着強度Bの割合を保持率として下記の式により求めた。

接着強度保持率(%) = (150℃における接着強度)

10 / (25℃における接着強度) × 100

【0039】上記試験によって得られた試験結果は、表1及び表2に示す通りであった。

【0040】

【表1】

	塗布溶媒	接着強度A				接着強度B	接着強度
		25℃				150℃	保持率
接着温度		30℃	150℃	200℃	260℃	260℃	260℃
接着時間		24時間	1時間	1時間	1時間	1時間	1時間
実施例1	—	—	0.30	0.43	0.52	0.46	88%
実施例2	—	—	0.32	0.44	0.55	0.46	84%
実施例3	—	—	0.33	0.41	0.53	0.45	85%
実施例4	—	—	0.27	0.51	0.64	0.54	84%
実施例5	—	—	0.27	0.47	0.59	0.50	85%
実施例6	—	—	0.35	0.45	0.53	0.40	75%
実施例7	—	—	0.11	0.22	0.34	0.24	75%
実施例8	—	—	0.33	0.45	0.56	0.41	73%
実施例9	—	—	0.30	0.38	0.51	0.42	82%
比較例1	—	—	0.31	0.45	0.55	0.15	27%
比較例2	—	—	0.28	0.41	0.56	0.17	30%
比較例3	—	—	×	×	×	×	—

×：被膜が脆く、接着強度の測定は不能

—：未評価

単位：Kg/15mm

【0041】

【表2】

	塗布溶媒	接着強度 A				接着強度 B	接着強度
		25℃				150℃	保持率
接着温度		30℃	150℃	200℃	260℃	260℃	260℃
接着時間		24時間	1時間	1時間	1時間	1時間	1時間
実施例 1	NMP	—	0.37	0.50	0.60	0.50	83%
実施例 2	エタノール	0.27	0.36	0.51	0.60	0.52	87%
実施例 3	メタノール	0.27	0.37	0.49	0.61	0.52	85%
実施例 4	エタノール	0.24	0.30	0.58	0.69	0.58	84%
実施例 5	NMP	—	0.32	0.56	0.66	0.55	82%
実施例 6	エタノール	0.29	0.37	0.48	0.60	0.45	75%
実施例 7	NMP	—	0.32	0.48	0.52	0.40	77%
実施例 8	NMP	—	0.36	0.51	0.63	0.47	75%
実施例 9	NMP	—	0.33	0.48	0.58	0.48	83%
比較例 1	メタノール	0.26	0.35	0.49	0.58	0.15	26%
比較例 2	エタノール	0.27	0.31	0.49	0.62	0.17	27%
比較例 3	エタノール	×	×	×	×	×	—

×：被膜が脆く、接着強度の測定は不能

—：未評価

単位：Kg/15mm

【0042】表1及び表2の結果から明らかなように、本発明の実施例1～9の接着方法では熱風接着、溶媒接着何れの方法においても常温での接着強度が充分得られ、150℃の高温下でも接着強度の保持率が70%以上であり、良好な接着性を示した。比較例1～2の接着方法では常温での接着性は充分であるが、150℃の高温下での接着強度の保持率が30%以下であり、不充分であった。比較例3では被膜が非常に脆いものであり、試験片を曲げると亀裂が発生し、実用上問題のあるものであった。

【0043】

【発明の効果】このように、本発明のアラミド樹脂を含有する自己融着性塗料を被着材に塗布乾燥して被着材表面に樹脂被膜を形成させた後、加熱または／および溶剤塗布により被着材を接着する接着方法を用いると、高温環境下でも接着強度の低下が少ない優れた絶縁性と耐熱性を有する接着層を形成することができ、電気または電子機器等の部品を接着する場合に適用することにより、機器の使用温度環境の拡大や信頼性の向上等の効果を奏する。